

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63098958 A**

(43) Date of publication of application: **30 . 04 . 88**

(51) Int. Cl

**H01M 4/60**

**H01M 4/02**

**H01M 4/04**

(21) Application number: **61245133**

(22) Date of filing: **15 . 10 . 86**

(71) Applicant: **SANYO ELECTRIC CO LTD**

(72) Inventor: **FURUKAWA SANEHIRO  
NISHIO KOJI  
FUJIMOTO MASAHIRO**

(54) **SECONDARY BATTERY**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To increase the capacity per volume of a battery by applying low temperature plasma treatment to a polymer.

**CONSTITUTION:** By applying low temperature plasma treatment to a conductive polymer used in an electrode, the surface area of the polymer is substantially increased by the collision of plasma to polymer and the

utilization of the polymer per volume is increased and the capacity per volume of a battery is also increased. The increased surface area of the polymer results in increase in wettability of the polymer surface to electrolyte and in electrolyte retaining capability in the electrode, and the utilization of the polymer is further increased. When powdery conductive polymer is used, increase in surface area by low temperature plasma treatment is remarkable.

**COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-98958

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/60  
4/02  
4/04

識別記号

庁内整理番号

2117-5H  
B-8424-5H  
A-8424-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月30日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 二次電池

⑯ 特 願 昭61-245133

⑰ 出 願 昭61(1986)10月15日

⑱ 発 明 者	古 川 修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑲ 発 明 者	西 尾 晃 治	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑳ 発 明 者	藤 本 正 久	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
㉑ 出 願 人	三洋電機株式会社	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
㉒ 代 理 人	弁理士 尾 股 行 雄	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

二次電池

2. 特許請求の範囲

1. 導電性ポリマーを少なくとも一方の電極とする二次電池であって、前記導電性ポリマーは低温プラズマ処理をしたものであることを特徴とする二次電池。

2. 導電性ポリマーが粉状であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、導電性ポリマーを電極に用いた二次電池に関するものである。

(従来の技術)

近年、例えば特開昭56-136409号にみられるように、導電性ポリマーを電極に用いた二次電池が提案されている。

この種の二次電池の電極に使用される導電性ポリマーは、通常は導電性は僅かであるが、各

種のドーパントをドーピング、アンドーピングすることが可能であり、ドーピングにより導電性が飛躍的に上昇する。そして、アニオンをドーピングした導電性ポリマーは正極材料として、またカチオンをドーピングした導電性ポリマーは負極材料として各々使用され、ドーピング及びアンドーピングを電気化学的に可逆的に行うことによって充放電可能な電池が構成される。

このような導電性ポリマーは、一般に、酸化剤による化学的重合、あるいは電解重合などによって作られ、例えばポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール等が従来から知られている。そしてこのポリマーが粉状で得られる場合は電極形状に応じた形状に加圧成形して、またフィルム状の場合はそのまま電極寸法に打抜いたり、あるいは粉砕して粉状とする等して使用されている。これらの導電性ポリマーを使用した電池は、軽量で高エネルギー密度であるばかりが無公害であるといった特徴のある電池として期待されているが、種々の技術的課題がいま

だ山積し、その実用化を阻んでいる。このような課題の一つとして、現状ではその電池容量が少ないことが挙げられる。即ち、上記導電性ポリマーは軽量にて単位重量当りの容量は大きくなるものの、体積当りの容量が小さい。特に民生用の電池の場合、電池の大きさが規格により定まっており、発電要素収納体積が制限を受けるために、単位体積当りの容量が極めて重要となり、電池性能に直接影響する。

このため、特開昭60-25165号公報に開示されているように、導電率が高く且つ実効面積の大きな粉状や繊維状の物質（カーボンブラックやグラファイトなど）をシート状や不織布状などに成形して得た多孔質薄状成形体を用い、この成形体の表面あるいは内部に導電性ポリマーを存在せしめることで電極表面積を大きくし、もって電池反応に関与しうるポリマーの量を増やし、単位体積当りのポリマー利用率を高めて容量増大を図るようにした技術もある。

容量が格段に増大する。また、このようにポリマー自体の表面積が増大するので、ポリマー表面への電解液の濡れ性が大きくなって電極における電解液含液率が増し、上記の利用率向上の度合が更に高まる。特にこのような導電性ポリマーとして粉状のものを使用した場合には低温プラズマ処理による表面積増大の度合が著しく大きい。よってこの処理済の粉末ポリマーを加圧成形するなどして上記電極とすれば、電極の表面ばかりか電極内部におけるポリマーの表面積が増大すると共に、粉末ポリマー粒子間の空隙体積の増大によって電解液含液性が非常に高まり、電極内のポリマー利用率がより一層向上する。

#### 〈実施例〉

##### 実施例 1.

チーグラナッタ触媒によりアセチレンガスを重合して作製したポリアセチレン粉末に低温プラズマ処理を施した後、その粉末をコイン状にプレス成形して正極とした。尚、この低温プラ

#### 〈発明が解決しようとする問題点〉

しかしながら、上記技術を用いた場合、電池反応には直接関与しない多孔質薄状成形体を電極内に持ち込むことになるため、電極中における導電性ポリマーの絶対量が低下し、結局、導電性ポリマーの単位重量当りの容量増大はできるものの、これを電極の単位体積当りの容量増大に換算すればその増大の程度は僅かであり、実用上満足しうるものとはいえない。

#### 〈問題点を解決するための手段〉

この発明の二次電池は、導電性ポリマーを少なくとも一方の電極とする二次電池であって、前記導電性ポリマーは低温プラズマ処理をしたものであることを要旨とする。

#### 〈作 用〉

上記のように電極に用いる導電性ポリマーを低温プラズマ処理することにより、このポリマーへのプラズマの衝突によってポリマーの表面積が著しく増大し、ポリマーの単位体積当りの利用率が向上する結果、電極の単位体積当りの

プラズマ処理は、プラズマ放電電力12Wでガス圧0.5torrのアルゴンガス雰囲気中に上記ポリアセチレン粉末を10分間置くことで行なった。この正極に、リチウム金属を負極として組合せ、また電解液には過塩素酸リチウムをアロピレンカーボネートに溶解した溶液を用いて、第1図に示す電池（本発明電池A）を作製した。同図において1は正極、2は負極、3はセパレータ、4は絶縁パッキング、5は負極缶、6は正極缶である。

一方、上記低温プラズマ処理を施さないポリアセチレン粉末を用いた他は本発明電池Aと同じ構成の比較用の電池（比較電池B）を作った。

これら2つの電池について、1mAの電流で6時間充電を行ない、また1mAの電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電するという充放電試験を行なった。尚、充電電圧が5.0Vを超えた場合、ポリマーが変成あるいは分解するなどの副反応が顕著となるため、電池電圧が5.0Vになった時点で上記充電を中止した。

第2図にその時の充放電特性を示した。この図において実線は充電時の、また点線は放電時の電池電圧の変化をそれぞれ示したものである。そして、充電開始時、電池電圧は電池A、Bともに4.0Vであり、本発明電池Aの場合、充電途中における電圧上昇の割合が僅かで、6時間の充電後も電池電圧は約4.3Vであって、6mAhの充電が可能であった。これに対して比較電池Bでは4mAhまで充電したところで電池電圧が5.0Vを超え、結局、6mAhの充電はできなかった。一方、放電容量については、本発明電池Aが5.6mAhに対し、比較電池Bは2.75mAhと低く、充放電効率を算出した所、本発明電池Aは93%であるのに対して比較電池Bは69%と低かった。

本発明電池Aの充放電容量がこのように多いのは、低温プラズマ処理をしたポリアセチレンを用いたので正極表面並びに正極内部における電極表面積及び電解液含浸率が増大し、電極中のポリアセチレンの利用率向上が図れたことに

よるものと思われる。圧が2.5Vになるまで放電するという充放電試験を行なった。尚、充電電圧が5.0Vを超えた場合、上記と同様な副反応が顕著となるため、電池電圧が5.0Vになった時点で充電は中止した。

第3図はその時の充放電特性を示したものであり、同図において実線は充電時の、また点線は放電時の電池電圧の変化である。そして、充電開始時、電池電圧は電池C、Dともに3.0Vであり、また本発明電池Cでは充電時の電圧上昇が少なく、充電9時間後でも電池電圧が5.0Vを超えず、9mAhの充電が行なえた。ところが比較電池Dでは6mAhまで充電したところで電圧が5.0Vを超えたため、9mAhの充電はできなかった。一方、放電容量は、本発明電池Cが8.5mAhと大きいのに対し、比較電池Dは4.8mAhと小さく、また充放電効率については本発明電池Cが94%と高いのに対し、比較電池Dでは80%と低かった。

本発明電池Cの充放電容量がこのように多い

依るものと思われる。

#### 実施例2.

過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液中にピロールを混合し、次いでこの溶液を電気分解してピロールの電解重合を行ない、ステンレス電極上にポリピロールを生成させた。生成したポリピロールをステンレス電極から剥がした後に粉碎して粉末状のポリピロールを得、次いでこのポリピロール粉末を実施例1と同じ条件で低温プラズマ処理を行ない、処理後にプレス成形して正極とした。この正極に、リチウム金属を負極として組合せ、また過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートに溶解してなる電解液を用いて上記実施例1と同じ構成の本発明の電池(本発明電池C)を作った。一方、低温プラズマ処理を行なわないポリピロール粉末を用いた他は本発明電池Cと同様な比較用の電池(比較電池C)を作製した。

これらの電池C、Dについて、1mAの電流で9時間放電を行ない、また1mAの電流で電池電

のは、この電池の正極に用いたポリピロール粉末の表面積が上記の低温プラズマ処理によって著しく増大し、この結果正極におけるポリピロールの利用率が高まったことに依るものと考えられる。

#### 実施例3.

過塩素酸リチウムを溶解したプロピレンカーボネート溶液中にチオフェンを混合し、次いでこの溶液を電気分解してチオフェンの電解重合を行ない、ステンレス電極上にポリチオフェンを生成させた。生成したポリチオフェンをステンレス電極から剥がした後に粉碎して粉末状のポリチオフェンを得、次いでこのポリチオフェン粉末を実施例1と同じ条件で低温プラズマ処理を行ない、処理後にプレス成形して正極とした。この正極に、リチウム金属を負極として組合せ、また過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートに溶解してなる電解液を用いて上記実施例1と同じ構成の本発明の電池(本発明電池E)を作った。一方、低温プラズマ処理を行な

わないポリチオフェン粉末を用いた他は本発明電池Eと同じ構成の比較用の電池(比較電池F)を作った。

これらの電池E、Fについて、1mAの電流で5時間充電を行ない、また1mAの電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電するという充放電試験を行なった。尚、充電電圧が5.0Vを超えた場合には上記同様に副反応が顕著となるため、電池電圧が5.0Vになった時点で充電は中止した。

第4図はこの充放電特性を示したものである。この図において実線は充電時の、また点線は放電時の電池電圧の変化をそれぞれ示したものである。そして、充電開始時、電池電圧は電池E、Fともに約3.8Vであり、また本発明電池Eでは充電時の電圧上昇が僅かで、充電6時間後でも電池電圧が5.0Vを超えず、6mAhの充電が行なえた。ところが比較電池Fでは4.05mAhまで充電したところで電圧が5.0Vを超えたため、6mAhの充電はできなかった。一方、放電容量

は、本発明電池Eが5.9mAhであるのに対し、比較電池Fは2.9mAhと低い。そして充放電効率については本発明電池Eが98%と高いのに対し、比較電池Fでは73%と低かった。

本発明電池Eの充放電容量がこのように多いのは、この電池の正極に用いたポリチオフェン粉末の表面積が上記の低温プラズマ処理によって著しく増大し、この結果正極におけるポリチオフェンの利用率が高まったことに依るものと考えられる。

尚、以上は正極にのみ本発明に係る導電性ポリマーを用いた例であるが、負極あるいは正負極に本発明の導電性ポリマーを用いた場合も同様な結果が得られることは他言を要しない。

#### 〈発明の効果〉

以上詳述した通り、この発明の二次電池によれば、電極に用いた導電性ポリマー自体の性状改良によってその利用率向上を図るようにしたので電池の単位体積当りの大きな容量増大ができるといった効果がある。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例の断面図、第2図～第4図は本発明電池並びに比較電池の充放電特性を示したグラフである。

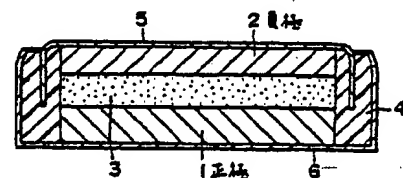
1…正極、2…負極、3…セパレータ。

特許出願人 三洋電機株式会社

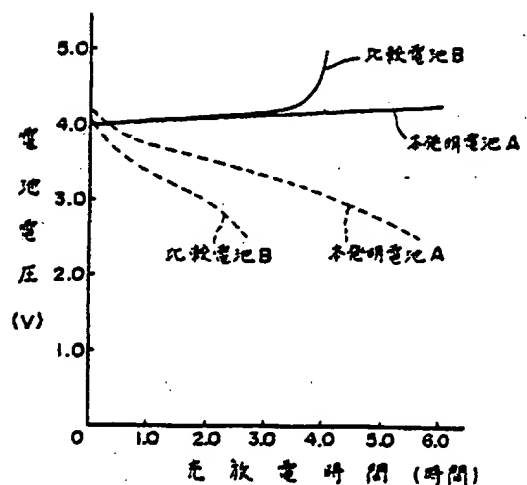
代理人 尾 股 行 雄

同 荒 木 友 之 助

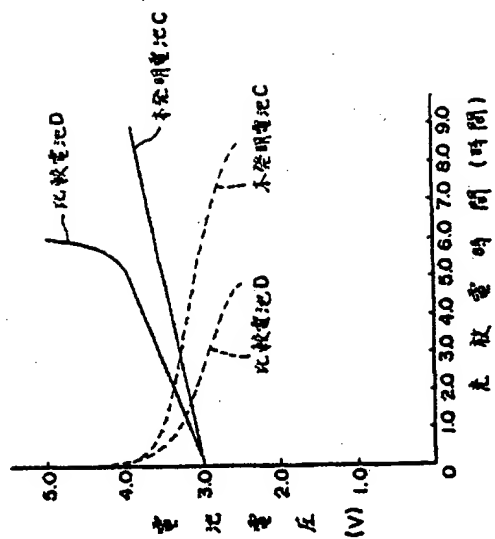
第 1 図



第 2 図



第 3 圖



第 4 圖

